

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1972

УДК 541.64:536.4

ТЕРМОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАЛКИЛАКРИЛАТОВ С ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫМИ РАЗВЕТВЛЕНИЯМИ

Д. Х. Халиков, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ,

В. А. Каргин

Статистическая теория высокомодулярной деформации, которая первоначально была сформулирована в работах Уолла [1], Флори [2], Джемса и Гута [3], предполагает, что упругая обратимая сила, возникающая при растяжении каучукоподобных полимеров, является результатом изменения конформационной энтропии беспорядочно расположенных молекул в сетке. Следовательно, внутренняя энергия E при одноосной деформации каучуков не должна зависеть от деформации, т. е.

$$(\partial E / \partial l)_T, V = 0, \quad (1)$$

где l — длина растянутого образца; V — объем образца; T — температура. Этот вывод был пересмотрен Волькенштейном и Птицыным [4], которые показали, что если невозмущенные размеры макромолекул зависят от температуры, то равновесная упругая сила f , обусловленная наличием сетки цепей, должна включать энергетическую составляющую силы f_e , которая связана с общей упругой силой f следующим образом:

$$\frac{f_e}{f} = T \frac{\partial \ln \langle r_0^2 \rangle}{\partial T}, \quad (2)$$

где $\langle r_0^2 \rangle$ — среднеквадратичные размеры макромолекул в изолированном состоянии. Флори, Хуве и Чифферри [5], а также Птицын [6] обосновали применимость уравнения (2) к внутримолекулярной энергетической силе, возникающей при растяжении полимеров в блочном состоянии. Экспериментальные работы последних лет [7—9], действительно, показали, что упругая сила, возникающая в процессе деформации, не является «чисто» энтропийной, а включает и изменение внутренней энергии. Энергетическая компонента упругой силы в некоторых случаях составляет половину или даже большую часть от общей растягивающей силы.

Проведенные в последние годы исследования по изучению процессов структурообразования аморфных полимеров выявили высокую степень упорядоченности полимерных цепей в области высокомодулярного состояния [10], что, несомненно, должно найти отражение в поведении эластомеров при наложении механического поля и изменении соотношения между энергетической и энтропийной составляющими упругой силы.

Кроме того, в ряде работ [7, 8, 11—13] была обнаружена зависимость f_e/f от степени растяжения, что не укладывается в рамки статистической теории высокомодулярности. Одна из возможных причин указанной зависимости может быть связана с изменением межмолекулярного взаимодействия в процессе растяжения. Ранее Тобольский с сотр. [13], изучая термоэластические свойства полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов, обнаружил существенное различие между этими полимерами, несмотря на их близкое химическое строение. Нами также на примере полигексилметакрилата было показано влияние структурных эффектов на его термоэластические свойства [11].

Следует отметить, что полимеры акрилового и метакрилового ряда, различающиеся длиной боковых n -алкифатических ответвлений, представляют собой весьма удобные объекты для термоэластических исследований и понимания природы высокомодулярной деформации. С одной стороны, эти полимеры представляют собой высокоупорядоченные системы даже в области высокомодулярного состояния [14], что должно найти отражение в характере их высокомодулярной деформации. С другой стороны, различие в величине внутри- и межмолекулярных взаимодействий для полимеров одной химической природы, отличающихся только длиной боковых ответвлений, должно соответствующим образом отразиться на соотношении энергетической и энтропийной составляющих упругой силы. Энергетическая составляющая (f_e/f),

соответствующая температурному коэффициенту невозмущенных размеров макромолекул, в свою очередь, может быть получена из изучения свойств разбавленных растворов, где межмолекулярное взаимодействие сведено к минимуму. Сравнение результатов подобного рода исследований по оценке величины f_e/f дает информацию о механизме высокозластической деформации.

В работе представлены результаты изучения термоэластических свойств полиалкилакрилатов, различающихся длиной боковых *n*-алифатических отвествлений (бутил, децил, гексадецил) в широком интервале температур и степеней растяжения. Полученные данные по расчету энергетической составляющей упругой силы сопоставлены с результатами по определению температурного коэффициента невозмущенных размеров макромолекул полимеров из изучения свойств разбавленных растворов.

Экспериментальная часть

Исходные образцы. В качестве объектов исследования были выбраны: полибутилакрилат (ПА-4), полидецилакрилат (ПА-10) и полицетилакрилат (ПА-16)*.

Сшитые пленки указанных полимеров были получены путем сополимеризации соответствующих мономеров с диметакриловым эфиром бутандиола-1,4 (ДМ-4) в специальных блоках, собранных из стеклянных пластинок, предварительно покрытых целлофановой пленкой.

С помощью шприца в блок заливали реакционную смесь, состоящую из 1 моля мономера, 0,001—0,002 моля сшивющего агента и 0,05% перекиси бензоила.

Блок выдерживали при УФ-облучении (лампа ОИ-18) 24—60 час. при 70—100°.

Полученные пленки многократно обрабатывали горячим ацетоном (ПА-4) или тетраном (ПА-10, ПА-16) для удаления мономера. Вес пленки ПА-4 до и после экстрагирования практически оставался постоянным, а в остальных случаях уменьшался на 5—10%.

Определение коэффициента линейного расширения α и плотности сшитых образцов. Пленку спитого полимера с нанесенными метками зажимали в специальном держателе и помещали в термостатированную печь, снабженную стеклянным окошком. Измерение расстояний между метками проводили с помощью катетометра при повышении и понижении температуры через каждые 10° в интервале температур 20—90°. Зависимость размеров образца от температуры во всех случаях оставалась линейной. Значения коэффициентов линейного расширения, рассчитанные из указанной зависимости, приведены в табл. 1.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в манове. Экспериментальные значения плотности образцов приведены в табл. 1.

Определение густоты сетки. Расчет степени сшивки производили следующим образом. Обозначим через $C_{\text{сш}}$ число молей сшивющего агента в 1 см³ полимера, которое определяли, принимая во внимание степень сжимаемости мономера в процессе полимеризации, по формуле

$$C_{\text{сш}} = q / M_{\text{сш}} V_{\text{n}}, \quad (3)$$

где V_{n} — объем полимера, q — количество «сшивателя», г, $M_{\text{сш}}$ — молекулярный вес сшивателя.

Так как на каждую молекулу сшивателя приходится по две цепи полимера, то число цепей на 1 см³ полимера (степень сшивки) равно

$$v = 2C_{\text{сш}} N_A, \quad (4)$$

где N_A — число Авогадро.

Молекулярный вес полимера между сшивками определяли по уравнению

$$M_c = \frac{C_m N_A^2 M_m}{v}, \quad (5)$$

где C_m — число молей мономера в 1 см³ полимера.

Рассчитанные значения v и M_c для исследованных полиалкилакрилатов приведены в табл. 1**.

* Цифра соответствует числу углеродных атомов в *n*-алкильной группе полимера.

** Специальными опытами было показано, что при взятых соотношениях мономера и сшивющего агента последний реагирует количественно.

Таблица 1

Характеристика исследованных сшитых образцов полимеров

Полимеры	ρ , г/см ³ , 21°	$\alpha \cdot 10^4$, град ⁻¹	$M_c \cdot 10^{-4}$, г/моль	$v \cdot 10^3$, моль/см ³
ПА-4	1,083	1,73	7,80	11,50
ПА-10	0,953	1,83	5,21	20,11
ПА-16	0,930 [15]	2,16	7,48	14,36

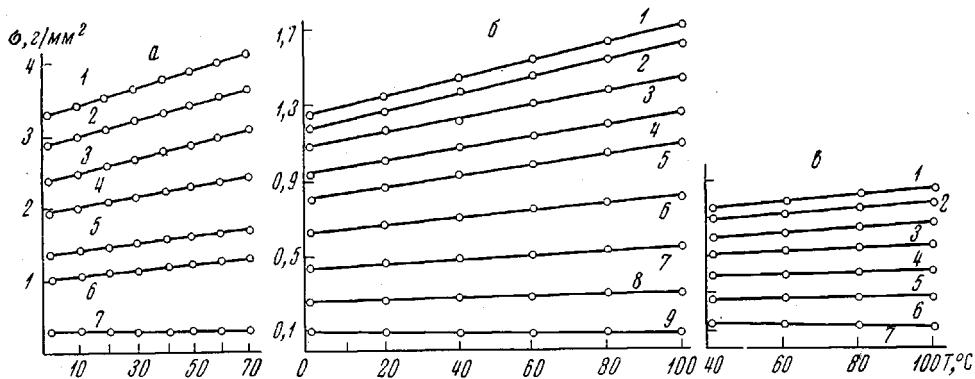


Рис. 1. Термоэластические кривые для полиалкилакрилатов при различных степенях растяжения λ :

a — ПА-4: $\lambda = 1,430$ (1); 1,350 (2); 1,293 (3); 1,225 (4); 1,155 (5); 1,100 (6); 1,029 (7); *b* — ПА-10: $\lambda = 1,502$ (1); 1,464 (2); 1,410 (3); 1,351 (4); 1,288 (5); 1,233 (6); 1,160 (7); 1,089 (8); 1,030 (9); *c* — ПА-16: $\lambda = 1,512$ (1); 1,458 (2); 1,388 (3); 1,298 (4); 1,215 (5); 1,137 (6); 1,066 (7)

Аппаратура и метод измерений. Изучение термоэластических свойств полимеров проводили на специально сконструированном динамометре повышенной чувствительности, описанном одним из нас [16].

Чувствительность прибора составляла 0,1 г на одно деление шкалы самописца ЭПП-09. Динамометр позволял оценивать изменение длины образца с точностью до 0,01 мм при точности терmostатирования $\pm 0,1^\circ$. В изученном интервале напряжений изменение ЭДС от приложенной силы носило линейный характер.

Известно, что одна из основных трудностей изучения релаксационных и термоэластических свойств полимеров — это способ закрепления образца в зажиме. Нами была использована следующая методика — пленку образца размером $(30 \times (5-10) \times 1 \text{ мм}^3)$ заклеивали с концов между латунными пластинками эпоксидной смолой при 60° . Форма пластин позволяла избежать воздействия усилий на образец при его защемлении в динамометре. На образец наносили метки на расстоянии 20—25 мм, затем закрепляли в верхнем зажиме динамометра и с помощью катетометра определяли расстояние между метками и пластинками.

Нижний конец образца вместе с пластинками закрепляли таким образом, чтобы начальное напряжение соответствовало нулевому значению.

Во всех случаях значения λ (степень растяжения), рассчитанные по расстояниям между метками и зажимами, совпадали, что свидетельствовало об отсутствии «выполнения» образца из пластин.

Образец, вставленный в зажимы, нагревали в токе азота до наивысшей температуры опыта. При этом длину образца с помощью микрометрического устройства изменяли таким образом, чтобы скомпенсировать линейное расширение образца. Поправку на линейное расширение частей прибора не проводили, поскольку все детали динамометра были изготовлены из сплава инвар, имеющего практически нулевой коэффициент линейного расширения. В таком состоянии образец выдерживали в течение суток, и за это время изменения напряжения практически не происходило. После этого образец растягивали до наивысшей степени растяжения (λ_{\max}), закрепляли при фиксированной длине и оставляли до полного завершения процесса релаксации.

Во всех случаях значение напряжения считали равновесным, если его падение составляло $<0,1$ г в течение 6—8 час. Время, необходимое для достижения равновесия, составляло 1—7 суток (в зависимости от образца), однако во избежание ошибок, образцам, для которых равновесие устанавливалось быстро, давали возможность дополнительно релаксировать в течение не менее 3 суток. После этого температуру ступенчато понижали и поднимали (в пределах $10-20^\circ$) до полного совпадения значений упругой силы для каждой из выбранных температур. При каждой температуре образцы термостатировали в течение не менее 1 часа.

Для сохранения постоянства значений λ вводили поправку на линейное расширение образца путем изменения длины с помощью микрометрического устройства. Изменение положения верхнего зажима обычно находилось в пределах ошибки опыта, а в тех случаях, когда это положение изменялось, вводили соответствующую поправку.

Значения λ для каждой термоэластической кривой измеряли только после многократного ступенчатого изменения температуры «вверх» и «вниз» до полного совпадения равновесных значений напряжения с учетом линейного расширения образца и конечной выдержки в течение 1—3 суток при каждом значении λ , отличавшемся от ближайшего на 5—7%.

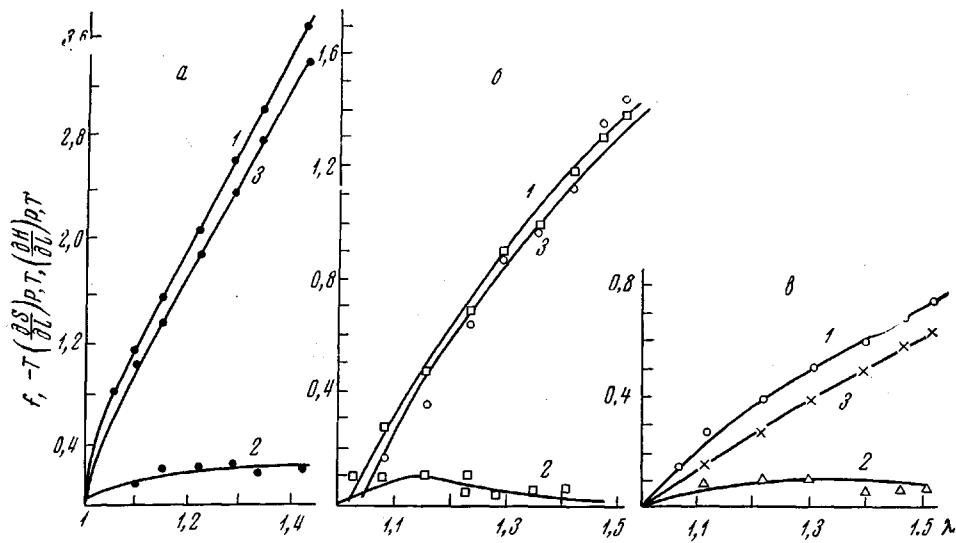


Рис. 2. Зависимость упругой растягивающей силы (1) и ее энталпийной (2) и энтропийной (3) составляющих от λ для ПА-4 (а), ПА-10 (б) и ПА-16 (в). Значения ординат выражены в $\text{г}/\text{м}^2$

На оси ординат вместо δt , следует читать $\delta \lambda$.

Для образца ПА-10 наблюдали незначительную остаточную деформацию ($\sim 3\%$), которую учитывали в дальнейших расчетах.

Результаты и их обсуждение

Термоэластические кривые для изученных полимеров приведены на рис. 1. Значения равновесных напряжений, полученные при повышении и при понижении температуры, полностью совпадают между собой.

Для изученных образцов наблюдается линейная зависимость напряжения от температуры с положительным знаком температурного коэффициента напряжения $(\partial \sigma / \partial T)_{p,\lambda}$ для всех исследованных степеней растяжения. С увеличением длины боковых ответвлений в ряду полиалкилакрилатов уменьшается значение модуля. По уравнению

$$\sigma = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{p,T} + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,\lambda} \quad (6)$$

были рассчитаны энталпийная $(\partial H / \partial \lambda)_{p,T}$ и энтропийная — $T(\partial S / \partial \lambda)_{p,T}$ составляющие упругой силы (рис. 2).

Наклон кривых, выражающих зависимость (6) и величину $(\partial H / \partial \lambda)_{p,T}$ от степени растяжения, рассчитывали методом наименьших квадратов с помощью электронно-вычислительной машины (ЭВМ) БЭСМ-6.

Из этих данных следует, что для всех полиалкилакрилатов упругая сила задается в основном изменением энтропии, а изменение энталпии незначительно.

Для выяснения природы энергетической составляющей упругой силы определяли отношение f_e/f , поскольку оно, согласно статистической теории высокоэластичности, связано с температурным коэффициентом невозмущенных размеров макромолекул по уравнению (2). Это особенно важно, поскольку при этом f_e/f приобретает вполне определенный смысл, выраженный через молекулярные параметры полимера.

На основе статистической теории высокоэластичности Флори, Хуве и Чиферри [5] получили следующее выражение для расчета f_e/f :

$$\frac{f_e}{f} = 1 - (T/f)(\partial f / \partial T)_{p,\lambda} + \frac{\beta T}{3}, \quad (7)$$

где β — коэффициент объемного расширения образца.

На основе уравнения (7) нами были рассчитаны значения f_e/f для указанных образцов, зависимость которых от степени растяжения при 60° представлена на рис. 3. Для удобства здесь приведена зависимость f_e/fT от λ . Как видно из этого рисунка, для образца ПА-4 значения f_e/fT практически не зависят от степени растяжения, а для ПА-10 и ПА-16 наблюдается незначительное уменьшение этого параметра при малых степенях растяжения.

Таблица 2

Значения f_e/f для полиалкилакрилатов

Полимер	$M_c \cdot 10^{-4}$, г/моль	λ	$f_e/fT \cdot 10^4$, грс δ^{-1}
ПА-4	7,8	1,10—1,04	0,38
ПА-10	5,21	1,08—1,50	0,47
ПА-16	7,48	1,13—1,50	0,89

Усредненные значения f_e/fT в ряду полиалкилакрилатов для определенных областей изменения λ при 60° приведены в табл. 2, откуда следует, что с увеличением длины боковых отвлечений наблюдается тенденция к увеличению значений f_e/fT .

Как уже указывалось, статистическая теория высокомодульности предсказывает изменение внутренней энергии в процессе растяжения, связывая это изменение с переходом одного поворотного изомера в другой. Однако при такой интерпретации энергетической силы значения f_e/fT не должны зависеть от степени растяжения.

Многочисленные литературные данные [7, 8, 12] показывают, однако, что f_e/fT зависит от степени растяжения. Как видно из рис. 3, для образцов ПА-10 и ПА-16 при малых степенях растяжения наблюдается уменьшение значений f_e/fT .

В некоторых работах [17, 18] указывается на прогрессивное возрастание ошибки эксперимента в определении значений f_e/fT при малых

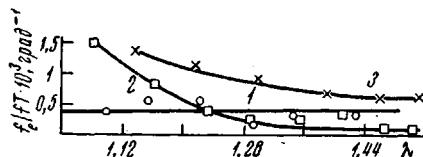


Рис. 3. Зависимость отношения энтропийной составляющей упругой силы к общей упругой силе от λ при 60° для ПА-4 (1), ПА-10 (2) и ПА-16 (3)

степенях растяжения. Действительно, поскольку f_e/fT — малая разность трех больших величин (уравнение (7)), то незначительная ошибка (порядка 0,1%) в определении λ приводит к значительному изменению значения f_e/fT .

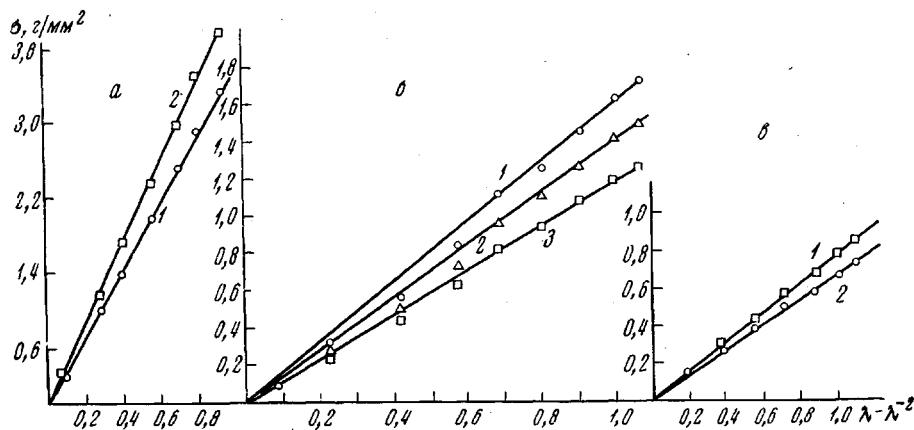


Рис. 4. Зависимость σ от $(\lambda - \lambda^{-2})$ на основе уравнения (10) при различных температурах:

а — ПА-4: 1 — 0, 2 — 60° ; б — ПА-10: 1 — 100, 2 — 50, 3 — 0°; в — ПА-16: 1 — 100, 2 — 40°

Некоторые авторы [18] модифицировали уравнение статистической теории в форме, менее чувствительной к случайным ошибкам. Воспользовавшись этим, мы применили выводы статистической теории высокотемпературного полимера для определения модуля Гомона.

Таблица 3

Зависимость модуля G от температуры для полиалкилакрилатов

Темпера- тура, °C	$G, \text{ г/мм}^3$			Темпера- тура, °C	$G, \text{ г/мм}^3$			Темпера- тура, °C	$G, \text{ г/мм}^3$		
	ПА-4	ПА-10	ПА-16		ПА-4	ПА-10	ПА-16		ПА-4	ПА-10	ПА-16
0	3,55	1,19	—	40	4,04	1,36	0,71	80	—	1,54	0,79
10	3,66	1,23	—	50	4,16	1,40	0,73	90	—	1,58	0,81
20	3,80	1,28	—	60	4,28	1,45	0,75	100	—	1,62	0,83
30	3,92	1,32	—	70	4,39	1,49	0,77				

Таблица 4

Значение густоты сетки, фронт-фактора и температурного коэффициента невозмущенных размеров для полиалкилакрилатов

Полимер	$[X] * \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	$[X] \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	Фронт-фактор	$d \ln \langle r_0^2 \rangle / dT \cdot 10^3, \text{ эрад}^{-1}$
ПА-4	11,5	15,14	1,32	0,41
ПА-10	20,11	5,14	0,25	0,30
ПА-16	14,36	2,58	0,18	0,77

* Густота сетки, рассчитанная из исходного соотношения мономера и сшивывающего агента.

эластичности к описанию термоэластических свойств полиалкилакрилатов.

На рис. 4 показана зависимость условного напряжения σ от величины $\lambda - \lambda^{-2}$ для образцов ПА-4, ПА-10, ПА-16 в соответствии с уравнением статистической теории высокотемпературной эластичности [9, 10]

$$\sigma = G(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (8)$$

$$G = \frac{\nu k T}{V^{1/3}} \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle}, \quad (9)$$

где ν — густота сетки, V — объем образца, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, $\langle r^2 \rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи в изотропном состоянии, $\langle r_0^2 \rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи в свободном состоянии (отношение $\langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle$ некоторыми авторами [14] обозначается как «фронт-фактор»).

Значения модуля G при различных температурах были рассчитаны из наклона зависимости σ от $(\lambda - \lambda^{-2})$ методом наименьших квадратов с помощью ЭВМ БЭСМ-6.

Из табл. 3 видно, что в соответствии с предсказанием статистической теории высокотемпературной эластичности значение G линейно растет с увеличением температуры. Из полученных значений G была рассчитана густота сетки

$$G = [X]RT \cdot 10^{-3}, \quad (10)$$

где $[X]$ — концентрация сшивателя в моль/л, которая значительно отличалась от густоты сетки, рассчитанной из исходных соотношений мономера и сшивателя, причем расхождение оказалось тем больше, чем длиннее боковые группы (табл. 4).

Такое расхождение нельзя объяснить изменением соотношений мономера и сшивателя в процессе полимеризации, поскольку во всех случаях выход полимера составлял не менее 95 %. Кроме того, дефектность сетки с увеличением длины боковых ответвлений не может сильно различаться, так как условия полимеризации были практически одинаковы.

Как известно, густота сетки, рассчитанная из данных по модулю, обычно совпадает с рассчитанной густотой сетки с точностью до постоянного коэффициента — фронт-фактора [13, 19]. Поэтому различие в величине густоты сетки должно быть связано с изменением ее структуры при переходе к высшим полиалкилакрилатам.

Если допустить, что концентрация сшивателя не меняется в процессе полимеризации, то уменьшение модуля при переходе к высшим полиалкилакрилатам должно быть связано с уменьшением фронт-фактора.

Как видно из данных табл. 3, при переходе к высшим полиалкилакрилатам значение фронт-фактора значительно отличается от единицы. Кроме того, эти данные указывают на то, что широко распространенный метод определения густоты сетки из данных по определению модуля упругости не всегда оправдан.

Далее мы оценили температурный коэффициент невозмущенных размеров макромолекул полиалкилакрилатов на основе уравнения

$$\frac{\partial \ln \langle r_0^2 \rangle}{\partial T} = \frac{1}{T} - \frac{\partial \ln G}{\partial T} + \frac{\beta}{3} \quad (11)$$

Из наклона зависимости $\ln G$ от T методом наименьших квадратов был рассчитан температурный коэффициент модуля, а далее и температурный коэффициент невозмущенных размеров из уравнения (11) (табл. 4), который оказался не зависящим от λ , что находится в согласии со статистической теорией высокоэластичности.

Кроме того, значения $\partial \ln \langle r_0^2 \rangle / \partial T$ очень близки к средним значениям f_e/fT в области $\lambda = 1,10 - 1,40$.

Температурный коэффициент невозмущенных размеров макромолекул ПА-16, полученный из данных по характеристической вязкости этого же полимера в θ -растворителях в области температур 40—100°, оказался равным $0,3 - 0,4 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$, что близко к значению $0,77 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$, полученному из результатов термоэластических измерений. Эти данные показывают, что термоэластические свойства полиалкилакрилатов достаточно хорошо описываются на основе статистической теории высокоэластической деформации, и наблюдаемая величина энергетической силы в значительной мере обусловлена внутримолекулярными взаимодействиями.

Выводы

1. Изучены термоэластические свойства спищих образцов полиалкилакрилатов с длиной боковых алифатических ответвлений в 4, 10 и 16 углеродных атомов в широком интервале температур и степеней растяжения.

2. Обнаружено, что упругая сила, возникающая в процессе растяжения, в основном задается изменением энтропии, а изменение внутренней энергии незначительно.

3. Независимость величины температурного коэффициента невозмущенных размеров $\partial \ln \langle r_0^2 \rangle / \partial T$ от степени растяжения свидетельствует о применимости уравнений статистической теории высокоэластичности к

описанию термоэластических свойств полиалкилакрилатов, а также о внутримолекулярной природе энергетической силы, возникающей при деформации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. F. T. Woll, J. Chem. Phys., **10**, 485, 1942; **11**, 527, 1943.
2. P. J. Flory, Chem. Revs., **35**, 51, 1944; J. Chem. Phys., **18**, 108, 1950.
3. H. M. James, E. Guth, J. Chem. Phys., **11**, 455, 1943.
4. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Докл. АН СССР, **94**, 1313, 1953.
5. P. J. Flory, A. C. Hoeve, A. Ciferri, J. Polymer Sci., **34**, 337, 1959.
6. О. Б. Птицын, Физика твердого тела, **1**, 923, 1959.
7. R. J. Roe, W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., **61**, 167, 1962.
8. M. C. Shen, D. A. McQuarrie, J. Appl. Phys., **38**, 791, 1967.
9. A. Ciferri, C. Hoeve, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1015, 1961.
10. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. А. Калашникова, Успехи химии, **36**, 203, 1967.
11. В. А. Каргин, Д. Х. Халиков, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, А. Ф. Лемановская, Докл. АН СССР, **190**, 376, 1970.
12. G. Crespi, P. Flesi, Makromolek. Chem., **60**, 191, 1963.
13. A. Tobolsky, D. Carlson, N. Indictor, J. Polymer Sci., **54**, 175, 1961.
14. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., **A13**, 410, 1971.
15. D. Van Krevelen, P. Nortuizer, J. Appl. Polymer Sci., **13**, 871, 1969.
16. М. Е. Мисюрович, В. А. Портяной, Д. Х. Халиков, Высокомолек. соед., **A11**, 1867, 1969.
17. M. Shen, P. J. Blatz, J. Appl. Phys., **39**, 4937, 1968.
18. M. Shen, Macromolecules, **2**, 358, 1969.
19. P. Flory, Trans. Faraday Soc., **57**, 829, 1961.

THERMOELASTIC PROPERTIES OF POLY(ALKYL ACRYLATES) WITH LONG-CHAIN BRANCHINGS

D. Kh. Khalikov, V. P. Shibaev, N. A. Plate,

V. A. Kargin

Summary

The thermoelastic properties of cross-linked samples of poly(alkyl acrylates) with the length of side aliphatic branches equal to 4, 10 and 16 carbon atoms have been studied in a wide temperature and extension ratio ranges. It has been found that the elastic force arising during stretching is mainly due to the change in entropy, the change in internal energy being insignificant. The independence of the value of the thermal coefficient of undisturbed dimensions $\partial \ln \langle r_0^2 \rangle / \partial T$ on the extension ratio testifies to the applicability of the equations of the statistical theory of high-elasticity for the description of the thermoelastic properties of poly(alkyl acrylates) as well as for the intramolecular nature of the energy force arising during deformation.
